

Kramer

L27 ANSWER 38 OF 48 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1975:460719 CAPLUS Full-text

DN 83:60719

TI Heat-stabilized poly(vinyl chlorides)

IN Kawasumi, Haruo; Sato, Nobutomo; Morita, Keiji; Mayaji, Yoshihiro;
Hayashi, Hideo

PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 1973-75558	A2	19750315	JP 1973-75558	19730704

PRA1 JP 1973-75558

19730704

AB The PVC [9002-86-2] prepared in aqueous emulsions was treated with polyhydric alcs. and halogenated organic compds. to prepare heat-stable PVC. Thus, a mixture of dilauroyl peroxide 0.05, H2O 200, poly(vinyl alc.) 0.1, and vinyl chloride 100 parts was heated at 67° until the pressure was 8 kg/cm2, mixed with 0.1 part ethylene glycol [107-21-1] in 10 parts H2O and 0.2 part CCl4 [56-23-5], and stirred 1 hr at 85°, and the polymer was mixed for 5 min at 170° with Ca stearate 1.5, Zn stearate 0.5, epoxidized soybean oil 3, and 2,6-di-tert-butyl-p-cresol 0.2 part to give a plastic with heat stability 50 min at 200°.

IT 9002-86-2

RL: PROC (Process)

(heat stabilization of, by alcs. and halocarbons)

IT 107-21-1, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(in heat stabilization of PVC)



特 許 願 (3)

(2,000円)

昭和48年7月4日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称
熱安定性ポリ塩化ビニルの製造方法

2. 発明者
名古屋市中区船見町1-1
東亜合成化学工業株式会社研究所内

氏 名 加 川 角 孝 雄 (ほか4名)

3. 特許出願人
〒105
東京都港区西新橋1の14の1

名 称 (303) 東亜合成化学工業株式会社
代表取締役 増田 克 五

4. 添付書類の目録
(1) 明細書 1 通
(2) 願書原本 1 通

特 許 庁
48 7. 5

①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-24388

④3公開日 昭50.(1975) 3. 15

②1特願昭 48-75558

②2出願日 昭48.(1973) 7. 4

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7188 45
7438 48
7438 48
6843 48.

263F1
250C121.11
250C121.2
250A232

明 細 書

1. 発明の名称
熱安定性ポリ塩化ビニルの製造方法

2. 特許請求の範囲

塩化ビニルまたは塩化ビニルを主体とし、これと共重合可能な単量体混合物を水性媒体中で重合し、重合停止後の重合体懸濁液に多官能性アルコールおよびハロゲン化有機化合物を加えて加熱攪拌処理することを特徴とする熱安定性ポリ塩化ビニルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塩化ビニルまたはこれを主体とするビニル系単量体混合物を水性媒体中で重合して、熱安定化したポリ塩化ビニルを製造する方法に係るものである。

ポリ塩化ビニル（以下PVCと記す）の成型加工においてPVC単独ではその加工温度でPVCは容易に塩酸を発生しつつ熱分解を起し、成型物は機械的強度の劣化と同時に黒褐色に着色する。この熱分解による着色を防止するため加工に際し

てはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウム、バリウム、アルミニウム、鉛、銅などを含む有機化合物、無機化合物及びエポキシ化合物、含窒素有機化合物など塩酸捕捉剤のある化合物が熱安定剤として用いられている。これら熱安定剤の中でもカドミウム、バリウム、鉛のカルボン酸塩、鉛無機塩、有機錫化合物は熱安定化作用が強く、従来より大量に使用されている。しかしPVCの成型加工においてこれら熱安定剤を配合しても完全に熱分解は防止できず、しばしば着色を伴う熱分解の発生により長時間の成型加工運転は困難である。長時間連続運転にたえるよう配合において熱安定剤の使用量を多くすればある程度この目的は達し得るが成型品の機械的強度の劣化と製造コストの上昇という不利がある。更に最近ではPVC加工作業上の労働衛生の面及びPVC食品容器包装上の食品衛生の面よりカドミウム、バリウム、鉛、銅系の熱安定剤はその使用が望まひしい規制をうけるようになっている。その為熱安定化作用が弱

く従来あまり使用されていなかったマグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物が無毒な熱安定剤として見直されてきた。しかしこれら無毒な熱安定剤配合はナトリウム化合物、バリウム化合物、鉛化合物、錫化合物などの熱安定剤配合と比較して成膜加工における連続成形性に劣り生産性の低下、成膜品のコスト上昇など大きな問題がありこの為PVC自身の熱安定性の向上が強く望まれている。

本発明の目的は熱安定化作用の弱い無毒な熱安定剤の配合によつても成膜加工において連続成形に欠ける熱安定性作業性をもつPVCの製造方法を提供することにある。

即ち本発明は塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とし、これと共重合可能な単量体混合物を水性媒体中で重合し、重合停止後の重合体懸濁液に多官能性アルコールおよびハロゲン化有機化合物を加えて加熱攪拌処理することを特徴とする熱安定性ポリ塩化ビニルの製造方法を骨子とするものである。

ロゲン化有機化合物が挙げられる。

本発明方法によつて製造された熱安定性PVCによる製品のコストを考慮するとハロゲン化有機化合物としては四塩化炭素が好ましい。ハロゲン化有機化合物の添加量は水性媒体懸濁液中の重合体100重量部に対して20重量部以下が好ましい。20重量部以上使用しても使用量に比例した熱安定性向上効果はなく、かつ製品のコストが高くなるという不利がある。

上記した通り本発明は塩化ビニルまたは塩化ビニルを主体とし、これと共重合可能な単量体混合物を水性媒体中で重合し重合停止後、重合体懸濁液に多官能性アルコール及びハロゲン化有機化合物を添加し、加熱攪拌処理することによつてその効果が達成されるが、その処理温度としては50℃乃至100℃が好ましい。50℃以下では生成したPVCの熱安定性は充分満足されるものではなく、又100℃以上では生成したPVCの熱安定性はかえつて不良となるばかりでなく、蒸気圧が高くなるためオートクレーブの耐圧性の改良

本発明の目的を達成するためには単量体の少くとも50%以上が重合体に転化した後、重合反応を停止することが好ましく、又重合体の水性媒体懸濁液に添加する多官能性アルコールの添加量は水性媒体懸濁液中の重合体100重量部に對して10重量部以下が好ましい。10重量部以上使用しても使用量に比例した熱安定性の向上効果はなく、かえつて生成重合体の色調を劣化する傾向があり、かつ製品のコストが高くなるという不利がある。

尚、前述の多官能性アルコールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリット、ソルビット等の多価アルコールが挙げられる。

次に多官能性アルコールとともに添加されるハロゲン化有機化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、メチルクロロホルム、トリクロルエチレン、パーフルオロエチレン、四臭化炭素、プロモホルム、1,1,2,2-テトラブロムエタン等のハ

らびに、加熱設備の改善が必要となり、製品コストが高くなるという不利がある。

処理時間は加熱温度によつて異なるが、高温度において長時間の処理を行うことはかえつて生成重合体の熱安定性を劣化する傾向がある。経済的見地より一般に50℃乃至100℃に於いて0.5乃至3時間が望ましい。

前述の処理は不活性ガス雰囲気または真空中に於て実施されることが望ましいが、本発明は真空中が望ましい条件で処理することによって達成されるものではない。

媒体中での懸濁重合、乳化重合のいずれの方法によつてもよいが経済性の面より懸濁重合法が有利である。

本発明方法によつて塩化ビニルを主体とする共重合体を製造するに當つて使用される塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、ビニルエーテル、ビニルエーテル、アクリルニトリル、アクリル酸エーテル、ビニルケトン、ビニリデンハライド等のビニル系単量体及びモノオレフィンが例

示される。

以下に本発明方法の効果を実施例によつて説明する。

実施例中の部はすべて重量部を示す。実施例中に於いて重合体の熱安定性評価の特性値を示す焦化時間は次の方法によつて測定したものである。

配合	重合体	100部
	メタクリル酸カルシウム	1.5部
	メタクリル酸亜鉛	0.6部
	エポキシ化大豆油	3.0部
	2,6-ジ-tert-ブチル-2-グルニール	0.2部

上記配合物を170℃に加熱したロール上で5分間炭化して厚さ0.5mmのシートを作り、これを200℃に温度を調節したダイヤ式オープンに入れて加熱し、シートが分解変色し完全に黒化するまでの時間を焦化時間とした。

実施例1

メタクリル酸重合反応器にジラウロイルパーオキサイド0.05部、純水200部、ポリビニルアルコール0.1部を仕込み器内を攪拌

した重合化ビニル100部を仕込み攪拌しながら加熱し内容物を67℃に保つた後、器内の圧力が8.0kg/cm²に達した時、未反応重合化ビニルを回収し重合を停止した。得られた重合体は固液に多官能性アルコール0.1乃至5.0部を10部の純水に溶解した液及び酸化炭素0.2乃至9.0部を添加した。

67℃乃至85℃において1時間攪拌を続け、その後重合体を遠心分離機で脱水後、乾燥して固形重合体を得た。比較のために本発明方法によらぬ上記と同様に重合して得られた重合体は固液を直ちに遠心分離機で脱水後乾燥して重合体を得た。これら重合体の熱安定性の測定結果は第1表に示す通りである。



余白

第 1 表

試料名	多官能性アルコール		重合化炭素 添加量(部)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (時間)	熱安定性 (分)
	種 類	添加量(部)				
1	エチレン グリコール	0.1	0.2	85	1	50
2	エチレン グリコール	0.5	1.0	85	1	60
3	グリセリン	0.5	1.0	75	1	55
4	プロピレン グリコール	0.5	1.0	85	3	45
5	グリセリン	1.0	1.5	85	1	60
6	テトラエチレ ングリコール	1.0	1.5	67	1	50
7	1,4-ブタ ジオール	3.0	6.0	85	1	55
8	グリセリン	5.0	9.0	85	1	55
9	グリセリン	5.0	9.0	75	1	50
10	未 処 理 重 合 体					30

実施例2

ハロゲン化有機化合物の種類を変えて行つた。以外はすべて実施例1と同様操作で本発明を実施し、実施例1と同様に熱安定性の比較を行つた結果を第2表に掲げる。

第 2 表

試料名	多官能性アルコール		ハロゲン化有機化合物 の添加量(部)	ハロゲン化有機化合物の 添加量(部)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (時間)	熱安定性 (分)
	種 類	添加量(部)					
11	グリセリン	0.5	クロロホルム	1.0	85	1	50
12	グリセリン	0.5	メチルクロロホルム	1.0	85	1	50
13	エチレン グリコール	0.5	トリクロルエチレン	1.0	85	1	45
14	プロピレン グリコール	0.5	四氯化炭素	1.0	85	1	50
15	エチレン グリコール	0.5	ブロモホルム	1.0	85	1	45
16	プロピレン グリコール	0.5	1,1,2,2-テトラブロモエタン	1.0	85	1	45
17	未 処 理 重 合 体						30

実施例 3

セチルビニルエーテル 5 部、ジラクロイルパー
 オキサイド 0.2 部、純水 200 部、ポリビニル
 アルコール 0.1 部を重合 器に仕込み、器内を真空
 置換した後、塩化ビニル 95 部を仕込み攪拌しな
 がら加熱し内容物を 58℃ に保ち、重合器内の圧
 力が 7.0 kg/cm² になった時未反応塩化ビニルを回
 収し重合を停止した。得られた重合体懸濁液にグリ
 セリン 0.5 部を 5 部の純水に溶解した後及び四
 塩化炭素 1.0 部を添加した。85℃ において 1 時
 間攪拌を続けた後、懸濁重合体は遠心分離機で脱
 水後乾燥して製品共重合体を得た。比較の為に実
 施例と同様に重合を行い、重合器内の圧力が 7.0
 kg/cm² になった時未反応塩化ビニルを回収しグリ
 セリン及び四塩化炭素を加えることなく直ちに懸
 濁重合体を遠心分離機で脱水後乾燥して比較共重
 合体を得た。

これら共重合体の熱安定性は第 3 表に示す通
 りである。

重合器内の圧力が 8.0 kg/cm² になった時未反応塩
 化ビニル、プロピレンを回収しグリセリン及び四
 塩化炭素を加えることなく直ちに懸濁重合体は遠
 心分離機で脱水後乾燥して比較共重合体を得た。

これら共重合体の熱安定性は第 4 表に示す通
 りである。

第 4 表

試 料 名	熱安定性 (分)
20 (実施例共重合体)	70
21 (比較例共重合体)	30

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

第 3 表

試 料 名	熱安定性 (分)
18 (実施例共重合体)	80
19 (比較例共重合体)	40

実施例 4

ジラクロイルパーオキサイド 0.8 部、純水
 200 部、ポリビニルアルコール 0.1 部を重合器
 に仕込み器内を真空置換した後塩化ビニル 95 部、
 プロピレン 5 部を仕込み攪拌しながら加熱し内容
 物を 52℃ に保ち重合器内の圧力が 8.0 kg/cm² に
 なった時未反応塩化ビニル、プロピレンを回収し
 重合を停止した。得られた重合体懸濁液にグリセ
 リン 0.5 部を 5 部の純水に溶解した後及び四塩化
 炭素 1.0 部を添加した。85℃ において 1 時間攪
 拌を続けた後懸濁重合体は遠心分離機で脱水後乾
 燥して製品共重合体を得た。

比較の為に実施例と同様に重合を行い、

5. 前記以外の発明者

居 所 名古屋市港区船見町 1-1
 東亜合成化学工業株式会社 研究所内

氏 名 佐 田 信 夫

居 所 同上
 氏 名 佐 田 敏 治

居 所 同上
 氏 名 佐 田 博 司

居 所 同上
 氏 名 佐 田 秀 雄